

d 13

13. 61-142744, Jun. 30, 1986, ETCHING GAS AND ETCHING METHOD USING SAID GAS
SHINGO KADOMURA, HO1L 21*302; C23F 1*00

=> d ab 13

17 JUN 93 12:55:37

U.S. Patent & Trademark Office

P017

61-142744

L29: 13 of 18

ABSTRACT:

PURPOSE: To obtain a high selecting ratio, by using a gas, in which CO.sub.2 is excessively mixed in a gas having a small ratio of **fluorine** and carbon as an etching gas when silicon nitride and the like on **SiO**.sub.2 are **etched**.

CONSTITUTION: As a gas having a small ratio of F/C, e.g., CH.sub.2F.sub.2 is used. **CO**.sub.2 is mixed to said gas at a flow rate ratio of 30.approx.70%. Thus an etching gas is obtained. Said etching gas can be effectively used in **etching** silicon nitride on **SiO**.sub.2 selectively. CO.sub.2 is excessively mixed to the gas having the small F/C ratio, and **F*** is removed as COF. Yield of **CF**.sup.+.sub.3 due to
17 JUN 93 12:55:47 U.S. Patent & Trademark Office P018

61-142744

L29: 13 of 18

recombination of F* is suppressed. Then the **etching** speed of **SiO**.sub.2, which is readily **etched** by **CF**.sup.+.sub.3, is decreased. Meanwhile, etching of Si.sub.3N.sub.4 is sufficiently progressed by ions and radical other than **CF**.sup.+.sub.3. Therefore, the selection ratio of Si.sub.3N.sub.4/SiO.sub.2 is increased, and the selective etching is effectively achieved.

=>

④ Int. Cl.

H 01 L 21/302
G 23 F 1/00

識別記号

庁内整理番号

F-8223-5F
6793-4K

⑤ 公開 昭和61年(1986)6月30日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全10頁)

⑥ 発明の名称 エッチングガス及びこれを用いたエッチング方法

⑦ 特 願 昭59-265577

⑧ 出 願 昭59(1984)12月17日

⑨ 発 明 者 門 村 新 吾

東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内

⑩ 出 願 人 ソニー株式会社

東京都品川区北品川6丁目7番35号

⑪ 代 理 人 弁理士 高 月 亨

明 細 書

1 発明の名称

エッチングガス及びこれを用いたエッチング方法

2 発明の詳細な説明

1. 炭素とフッ素とを構成元素として少なくとも有するガスを含有して成るエッチングガスであって、炭素/フッ素比の小さいガスに、 CO_2 を適量に混合したものである、エッチングガス。

2. CF_4 に CO_2 を重量比30~70%混合したものである特許請求の範囲第1項記載のエッチングガス。

3. SiO_2 上の Si_3N_4 を選択的にエッチングする場合に、炭素とフッ素とを構成元素として少なくとも有するエッチングガスを用い、該エッチングガスとして炭素/フッ素比の小さいガスに CO_2 を適量に混合したものを用いることを特徴とするエッチング方法。

3 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明はエッチングガス及び該エッチングガス

を使用したエッチング方法に関する。この種の技術は、例えば半導体の製造プロセスなどにおいて利用される。

(従来の技術)

従来のこの種の技術にあつては、例えば半導体の製造過程で SiO_2 膜上の Si_3N_4 膜をドライエッチングする場合、 CF_4 に O_2 を混合したガス、あるいは CF_4 に O_2 及び Ar を混合したガスなどをエッチングガスとして用い、トンネル型のプラズマエッチャーや、平行平板型アノードカップリング方式のプラズマエッチャーや、放電室分離型のCDE等の装置により、エッチングが実行化されている。

これらの装置を用いると、 Si_3N_4 膜を下地の SiO_2 膜とある程度の選択比(約5程度)をもってエッチングすることが可能である。しかし、エッチング装置に起因する反応メカニズム、特に CF_4 が解離して生ずるイオンが各々の膜をアタックする反応メカニズムから、上記各エッチングはいずれも等方性エッチングであり、isotropicエッチングと同様、マスクの下にサイドエッチを生ずる。と

ところが、最近の半導体素子の微細化に伴って、 Si_3N_4 膜に關しても上記のような等方性エッチングでは、要求を満たすことができなくなっている。よって、RIEによる、マスクの寸法どおりの異方性エッチングが必要不可欠となつてきている。ところが Si_3N_4 膜をRIEによりエッチングする場合でも、従来は、 SiO_2 膜に対するのと同じエッチングガスを使用してのエッチングしかできなかった。従つて、下地の SiO_2 膜との間に選択性をもたせることは困難であつた。

例えば、 SiO_2 のRIEに用いる SiO_2 用エッチングガスとして、 CHF_3 40 SCCMに、 O_2 を7 SCCM添加したガスがあるが、これを用いて0.06 Torr 400W(0.20W/cm²)の条件でエッチングを行うと、エッチング速度は Si_3N_4 に対しては980Å/min、 SiO_2 に対しては510Å/minで、それ程の差は出ない。エッチングの形状はアンダーカットの無い異方性となるが、 Si_3N_4/SiO_2 選択比はわずかに1.9である。これでは、下地 SiO_2 との選択性を要求されるプロセスには、制御性を考慮すると使用不可能で

うに、 CHF_3 ガスの流量(グラフの縦軸)の増加とともに、 SiO_2 のエッチング速度は急激に低下し、 CHF_3 流量30SCCM(但しこのグラフのデータはいずれもRFパワー350W、RFパワー密度0.28W/cm²、圧力5Pa)のときに、 Si_3N_4/SiO_2 選択比は約30にも達する。このように、条件によっては Si_3N_4/SiO_2 選択比を高くすることができる。なお図中Ⅱは Si_3N_4 のエッチング速度である。エッチング装置は平行平板型RIE、下部電極被覆材は石英を使用した。

しかし CHF_3 は、従来 Si_3N_4 のエッチングに使用されていた CF_4 や CF_3F に比べ、C/F比が小さく、かつFが分子中にとりこまれた形のガスであるため、プラズマ中で非常にカーボンリッチになり、C-F系重合膜を生成し易い。特に、上記した如き高選択比が得られる条件では、エッチング後の表面に重合膜がデポジットし、これが何らかの微細化を施しても取り除けなかったり、またこの重合膜の増殖が原因と思われるエッチング遅延がエッチング後の基板表面に発生したりする。かつ、

ある。例えば、薄いバッファ SiO_2 上の選択酸化マスク用 Si_3N_4 のエッチング等の場合には、使用できない。

ところで最近、 Si_3N_4 と SiO_2 との間に高選択比を得ることが可能なエッチングガスが発表され、上記問題点を解決できるものとして注目を集めた。これはフロン32(CF_3F)を用いたエッチングガスである(International Electric Device Meeting, 1983, "VLSI Device Fabrication Using a Unique, Highly-Selective Si_3N_4 Dry Etching" 参照)。

しかし、このエッチングガスは、実用化のためには未だ問題が残されている。即ちこのガスを選択比が高い条件で用いると、エッチング後の表面に除去しにくい重合膜が生成したり、エッチング遅延が発生したりする。従つてこのエッチングガスを実用に供するのは未だ困難である。

この問題につき更に説明すると次の通りである。第2図は、 CF_3F をエッチングガスとした場合の、 Si_3N_4 と SiO_2 のエッチング速度の CF_3F 流量依存性を調べたグラフである。第2図から明らかなよ

エッチャーのチューンバー内への上記のような重合物の増殖も激しく、再現性のある安定したエッチングが行えないという問題がある。

このように、 CF_3F を使用する場合、このガス単独で実用的なRIEを行うのは大変困難である。

従来より、これらのC-F系ポリマーの生成を抑える技術として、ガス中に O_2 または CO 等をわずかに、つまり5%程度、多くても10%程度添加する方法が良く知られている。これは、プラズマ中において、添加されたガスにより酸化ラジカルが発生し、これがカーボンを CO や CO_2 として除去するため、プラズマ中のC/F比が大きくなり、ポリマーのデポジションを防止し得るというものである。またこれによりエッチング速度も速くなるが、 SiO_2 上の Si_3N_4 のエッチングに用いる場合には、ポリマーの生成を抑えた結果ポリマーによって阻止されていた下地のエッチング速度も高くなり、選択比がとれなくなるという問題が生じる。この効果が0.5ほど顕著ではない CO を添加しても、結局同じことで、根本的な解決にはならない。

(発明の目的)

本発明は、上記従来技術の問題点を解決すべくなされたもので、その目的は SiO_2 上の Si_3N_4 などをエッチングする場合でもその選択比を高くとれるとともに、しかもエッチング生成などの実用上の問題のないエッチングガスを提供すること、及びこのようなエッチングガスの有効な使用方法を提供することにある。

(発明の構成及び作用)

本発明のエッチングガスは、炭素とフッ素とを構成元素として少なくとも有するガスを含有し、かつこれは、C/F 比の小さいガスに、 CO_2 を過剰に混合して成るものである。

ここで、C/F 比の小さいガスとは、 CF_4 や CHF_3 の如くカーボンリッチになってC/F 比が大きくなるものに対し、例えば CF_4 や CHF_3 の如くC/F 比の小さいものを称する。また、 CO_2 を過剰に混合するというのは、従来のポリマー生成抑制のために少量の CO_2 を加えるのに対し、 F^* を COF^* として除去することにより、 F^* の再結合による CF_x^* (SiO_2

エッチャントとして作用する)の発生を抑制できる程度に混合することを意味する。

例えば、本発明の好ましい実施の態様においては、C/F 比の小さいガスとして CF_4 を用い、これに CO_2 を流量比で30~70%混合して、エッチングガスを得る。

上記した本発明のエッチングガスは、 SiO_2 上の Si_3N_4 を選択的にエッチングする場合に、有効に使用できる。

即ち、C/F 比の小さいガスに CO_2 を過剰に混合して、 F^* を COF^* として除去することにより F^* の再結合による CF_x^* の発生を抑えるようにすると、 CF_x^* によりエッチングされ易い SiO_2 のエッチング速度は低下するが、一方 Si_3N_4 は、 CF_x^* 以外のイオン、ラジカルで充分エッチングが進行するので、 Si_3N_4/SiO_2 の選択比が高まり、その選択エッチングが効果的に達成されるわけである。しかも、 CF_4 単独使用の従来技術に比し、ポリマー堆積などの不都合は生じず、実用的なエッチングが可能となる。

本発明における CO_2 の大量添加は、従来から知られている CO_2 添加とは技術的に全く異なるものであり、従来技術とは全く無関係であり、勿論従来技術から想到され得るものでもない。

即ち、従来から知られている O_2 や CO_2 の添加は、プラズマ中のカーボンの捕捉及び被エッチング物のエッチング速度の増加が目的である。例えば、シングル-Si やポリ-Si のエッチングに用いられる CF_4/O_2 系では、 O_2 を5%程度添加することにより、Si表面に降りつまるカーボンがマスクとなってSi表面が荒れるのが防止される。かつ、C/F 比が大きくなるためSiやポリ-Si のエッチング速度が上昇する。一方、 SiO_2/Si_3N_4 で CHF_3/CO_2 の系を用いるのは、前述の如くポリマーの生成を防ぎたいが、 O_2 の添加ではカーボンが捕捉されすぎて下地のSiとの選択比がとれなくなってしまうので、 O_2 ほど顕著な効果は無い CO_2 を微量(多くとも10%以下)添加する訳である。

このように、従来のガス系における CO_2 添加と本発明での CO_2 の過剰の添加とはその技術的意味

を異にする。かつそればかりでなく、従来のガス系に本発明の如く CO_2 を大量に添加しても、C/F 比の小さいガス例例えば CF_4 に添加した時のような効果は期待できない。というのは、C/F 比の小さい CF_4 ガスはエプラズマ中での再結合によってしか SiO_2 のエッチャントである CF_x^* を生成しないが、 CF_4 や CHF_3 はこの解離の大部分が CF_x^* となるため、 CO_2 がフリーの F^* を捕捉して再結合によるエッチャントの生成を減少させても、大きな影響は無い。従ってこの CO_2 の大量添加の効果があるのは、C/F 比の小さいガス(CF_4 、 CHF_3 等)についてということになる。

上述の通り、本発明における CO_2 の混合は従来技術とは全く意味合いが異なり、考え方が全く異なるものであって、また、従来技術から想到され得るものでもない。

(発明の実施例)

以下、本発明の一例実施例について説明する。但し、以下述べる実施例は本発明を例証するものではあるが、当然のことながらこれにより本発明は

限定されない。

本実施例は、C/F 比の小さいガスとして CH_3F を用い、これに CO をその流量を変えて混合して、これらをエッチングガスとした場合の SiO_2 及び Si_3N_4 のエッチングレートの変化を調査することにより、 CO を大径に混合したときの効果を見たものである。

第1図を参照する。第1図は、圧力5Pa、RFパワー300W、RFパワー密度0.24W/cm² の条件下で、 CH_3F 20 SCCM に CO を添加していった時の、 Si_3N_4 と SiO_2 のエッチング速度を示したグラフである。横軸に CO の添加量（流量%）をとり、たて軸（左）にエッチング速度（Å/min.）、たて軸（右）に選択比（及び後記する均一性）（%）をとって示す。

このグラフから明らかなように、 CO 流量20%前後までは SiO_2 のエッチング速度は上昇するが、30%程度を境にして SiO_2 のエッチング速度が低下し、 Si_3N_4/SiO_2 選択比Ⅱが高くなる。（図中Ⅱが Si_3N_4 のエッチング速度である）。 CO 70%では、

という再結合反応による SiO_2 エッチャントが生成しにくくなる。これに対し Si_3N_4 は、



$Si - O = 80 \text{ kcal/mole}$ よりも結合エネルギーが小さいため、 CF_3^+ 以外のイオン、ラジカルで充分 Si_3N_4 が進行する事から Si_3N_4/SiO_2 の選択エッチングが達成されるものと考えられる。

なお CO 流量20%前後まで SiO_2 のエッチング速度Ⅰが上昇するのは、このあたりでは



の O^* がプラズマ中のカーボンを除去する、従来の添加ガスとしての効果の方が CO^* による F^* 捕獲効果よりも大きいと思われる。

第1図には、ウェハの均一性Ⅳ（たて軸右に%で示す）も示す。これは Si_3N_4 のエッチングの均一性を表すが、 CO が70%を超えると、この均一性Ⅳが劣るようになる。

また、 CO が20%を下回る領域、つまり第1図の符号Ⅴで示す領域は、ポリマーのデポジションが生じ、この例の条件では実用に供しにくくな

Si_3N_4 のエッチング速度Ⅱが 600 Å/min.、 SiO_2 のエッチング速度Ⅰが 85 Å/min. で、 Si_3N_4/SiO_2 選択比が7という、良好な結果が得られた。

このように、 CH_3F を用い、これに CO を30~70%混合した本実施例にあっては、 Si_3N_4/SiO_2 選択比が高く、しかも、ポリマーの堆積などに伴う不都合も生じない。

これは CH_3F に CO を通常よりも過剰に混合した結果、CF系ポリマーの生成を抑えつつ、かつ下地 SiO_2 膜との間に高選択比を取れるようになったためと考えられる。

即ち、 CH_3F に CO をその流量比が30~70%となるように、混合すると、プラズマ中での



の解離によって生成した CO^* が



時の反応で生成した F^* を



という形で捕獲するため、プラズマ中で F^* が不足し



ている。

なお、図中Ⅴはレジストの1種であるOPPR 800のエッチング速度を示す。このデータから、レジストによるチーバ形成により、選択比をとれること、即ちチーバエッチしながら選択比をとれることがわかる。これは、 O^* ラジカルによるエッチングによる。

（発明の効果）

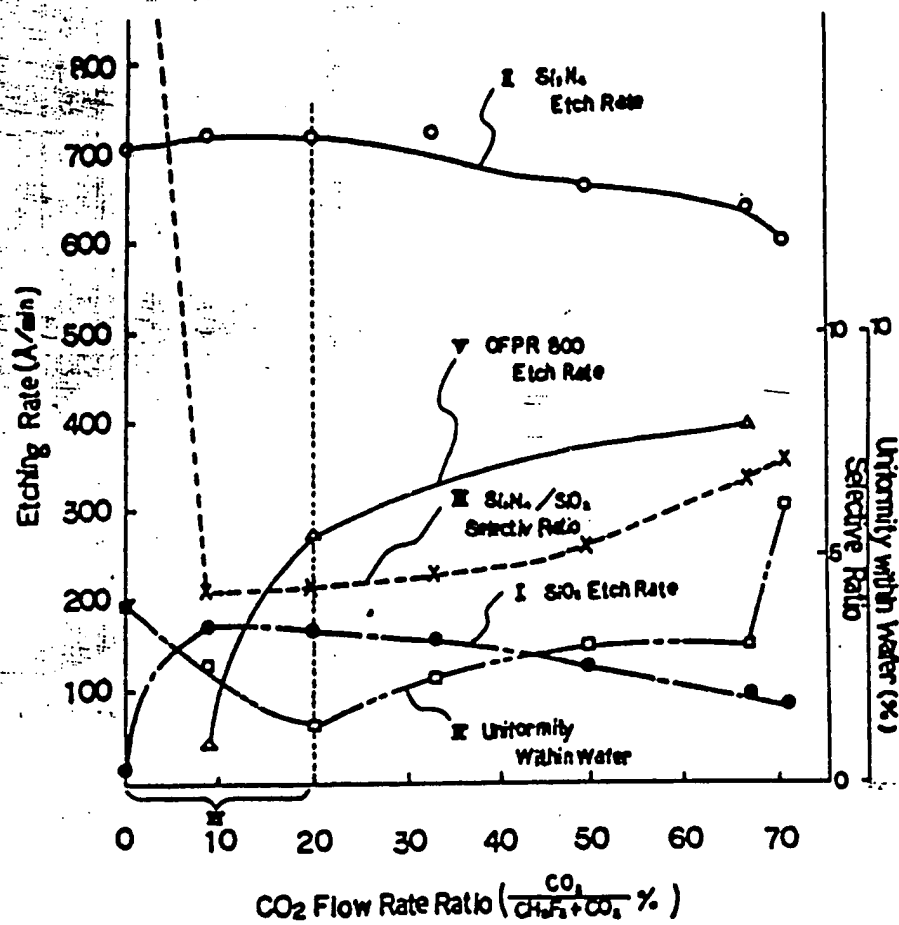
上述の如く、本発明によれば SiO_2 上の Si_3N_4 などエッチングする場合でも、その選択比を高くとれるとともに、しかも重合膜生成などの実用上の欠点のないという効果を有する。

4 図面の簡単な説明

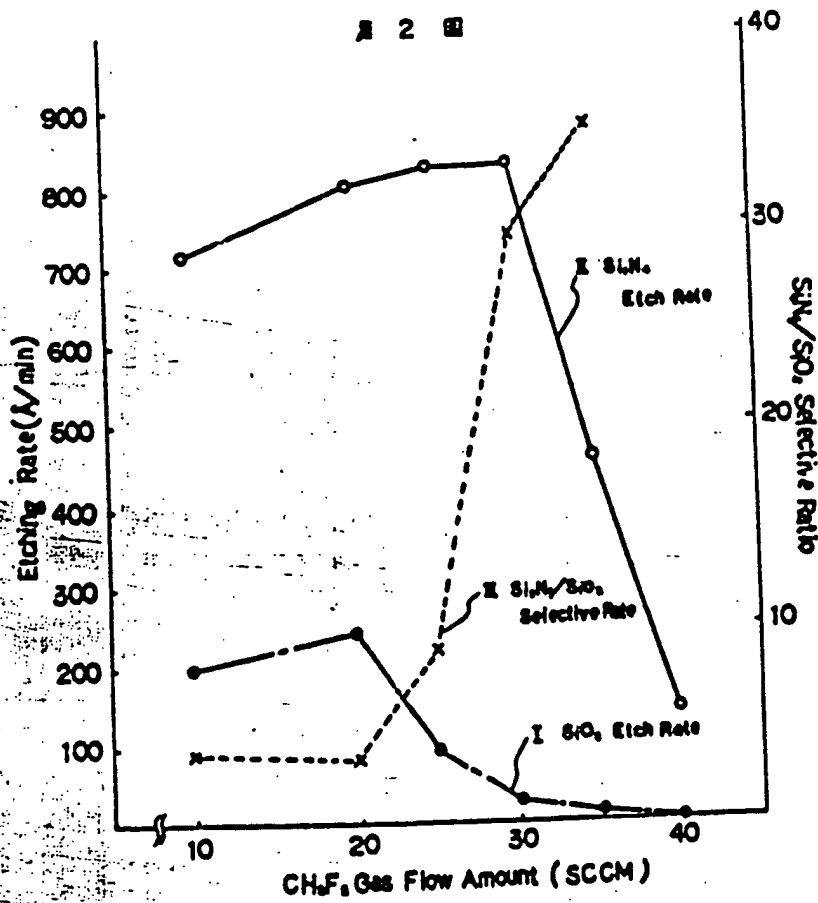
第1図は本発明の実施例の効果を示すためのグラフである。第2図は従来例を説明するためのグラフである。

Ⅰ— SiO_2 エッチング速度、Ⅱ— Si_3N_4 エッチング速度、Ⅲ— Si_3N_4/SiO_2 選択比。

第 1 圖



第 2 圖



手続補正書方式

昭和60年 2月15日

特許庁長官 志賀 孝 殿

1. 事件の提示

昭和59年 特許第 265577号

2. 発明の名称

エッチングガス及びこれを用いたエッチング方法

3. 修正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 東京都品川区北品川16丁目7番35号

氏名(名称) (218) ソニー株式会社

代表取締役 大賀 典雄

4. 代理人

住所 〒100 東京都千代田区有楽町1丁目4番1号

三信ビル 321号

電話 (591) 4995

氏名 (337) 弁理士 高月 亨

5. 修正命令の日付

自 発

6. 修正の対価

無 償

7. 修正の内容

特許請求の範囲(特許請求の範囲)を以下の通り修正する。
 発明の名称の項に「エッチングガス及びこれを用いたエッチング方法」を記載する。
 発明の名称の項に「エッチングガス及びこれを用いたエッチング方法」を記載する。
 発明の名称の項に「エッチングガス及びこれを用いたエッチング方法」を記載する。

明 細 書 (補 正)

1. 発明の名称

エッチングガス及びこれを用いたエッチング方法

2. 発明の詳細な説明

1. 炭素とフッ素とを構成元素として少なくとも有するガスを含有して成るエッチングガスであって、フッ素/炭素比の小さいガスに、 CO_2 を過剰に混合したものである、エッチングガス。

2. SiO_2 上のシリコンナイトライドを選択的にエッチングする場合に、炭素とフッ素とを構成元素として少なくとも有するエッチングガスを用い、該エッチングガスとしてフッ素/炭素比の小さいガスに CO_2 を過剰に混合したものを用いることを特徴とするエッチング方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明はエッチングガス及び該エッチングガスを使用したエッチング方法に関する。この種の技術は、例えば半導体の製造プロセスなどにおいて利用される。

手続補正書 (簡易)

昭和60年 2月15日

特許庁長官 志賀 孝 殿

1. 事件の提示

昭和59年 特許第 265577号

2. 発明の名称

エッチングガス及びこれを用いたエッチング方法

3. 修正をする者

事件との関係

特許出願人

住所

東京都品川区北品川16丁目7番35号

氏名(名称)

(218) ソニー株式会社

代表取締役 大賀 典雄

4. 代理人

住所

〒100 東京都千代田区有楽町1丁目4番1号

三信ビル 321号

電話 (591) 4995

氏名

(337) 弁理士 高月 亨

5. 修正命令の日付

自 発

6. 修正の対価

明細書全文 及び図面

7. 修正の内容

(1) 発明の名称の項に「エッチングガス及びこれを用いたエッチング方法」を記載する。

(2) 発明の名称の項に「エッチングガス及びこれを用いたエッチング方法」を記載する。

【従来の技術】

従来のこの種の技術にあつては、例えば半導体の製造工程で SiO_2 膜上の Si_3N_4 膜等のシリコンナイトライドをドライエッチングする場合、 CF_4 に O_2 を混合したガス、あるいは CF_4 に O_2 及び Ar を混合したガスなどをエッチングガスとして用い、トンネル型のプラズマエッチャーや、平行平板型アノードカップリング方式のプラズマエッチャーや、放電直分層型のCDE等の装置により、エッチングが実用化されている。

これらの装置を用いると、 Si_3N_4 膜を下地の SiO_2 膜とある程度の選択比(約5程度)をもってエッチングすることが可能である。しかし、エッチング装置に起因する反応メカニズム、特に CF_4 が解離して生ずるラジカルが各々の膜をアタックする反応メカニズムから、上記各エッチング方式はいずれも等方性エッチングであり、均等エッチングと同様、マスクの下にサイドエッチを生ずるところが、最近の半導体素子の微細化に伴って、 Si_3N_4 膜に対しても上記のような等方性エッチ

では、要求を満たすことができていない。
よって、RIS による、マスクの寸法ごりの異方性エッチングが必要不可欠となっている。ところがSi₃N₄ 膜をRIS によりエッチングする場合でも、従来は、SiO₂ 膜に対するのと同じエッチングガスを使用してのエッチングしかできなかった。従って、下地のSiO₂ 膜との間に選択性をもたせることは困難であった。

例えば、SiO₂ のRIS に用いるSiO₂ 用エッチングガスとして知られるCHF₃ に、F₂ をCHF₃/F₂=40/75CCN の割合で添加して、0.06 Torr, 400W (0.20W/cm²) の条件でエッチングを行うと、エッチング速度はSi₃N₄ に対しては 980 Å/min.、SiO₂ に対しては 510 Å/min. で、それ程の差は出ない。エッチングの形状はアンダーカットの無い異方性となるが、Si₃N₄/SiO₂ 選択比はわずかに1.9 である。これでは、下地SiO₂ との選択性を要求されるプロセスには、制御性を考慮すると使用不可能である。例えば、薄いパッドSiO₂ 上の選択酸化マスク用Si₃N₄ のエッチング等の場合には、使用できない。

Si₃N₄ とSiO₂ のエッチング速度のCHF₃ 流量依存性を調べたグラフである。第2図から明らかなように、CHF₃ ガスの流量（グラフの横軸）の増加とともに、SiO₂ のエッチング速度は急激に低下し、CHF₃ 流量155CCN（但しこのグラフのデータはいずれもRFパワー 350W、RFパワー密度0.28W/cm²、圧力5Pa）のときに、Si₃N₄/SiO₂ 選択比は約30にも達する。このように、条件によってはSi₃N₄/SiO₂ 選択比を高くすることができる。なお図中IIはSi₃N₄ のエッチング速度である。エッチング装置は平行平板型RIS、下部電極被覆材は石英を使用した。

しかしCHF₃ は、従来Si₃N₄ のエッチングに使用されていたCF₄ やCHF₃ に比べ、F/C 比が小さく、かつF₂ が分子中にとりこまれた形のガスであるため、プラズマ中で非常にカーボンリッチになり、C-F 系重合膜を生成し易い。特に、上記した如き高選択比が得られる条件では、エッチング後の表面に重合膜がデポジットし、これが何らかの後処理を施しても取り除けなかったり、またこの重合

ところで最近、Si₃N₄ とSiO₂ との間に高選択比を得ることが可能なエッチングガスが発見され、上記問題を解決できるものとして注目を集めた。これはフロン32(CF₃CF₃) を用いたエッチングガスである（インターナショナル・エレクトリック・デバイス・ミーティング1983、「VLSI・デバイス・ファブリケーション・ユージング・ア・ユニーク・ハイリーセレクトティブ・Si₃N₄・ドライエッチング」International Electric Device Meeting, 1983, "VLSI Device Fabrication Using a Unique, Highly-Selective Si₃N₄ Dry Etching" 参照）。

しかし、このエッチングガスは、実用化のためには未だ問題が残されている。即ちこのガスを選択比が高い条件で用いると、エッチング後の表面に除去しにくい重合膜が生成したり、エッチング残渣が発生したりする。従ってこのエッチングガスを実用に供するのは未だ困難である。

この問題につき更に説明すると次の通りである。第2図は、CF₃CF₃ をエッチングガスとした場合の、

膜の増殖が原因と思われるエッチング残渣がエッチング後の基板表面に発生したりする。かつ、エッチャーのチェンバー内への上記のような重合物の増殖も激しく、再現性のある安定したエッチングが行えないという問題がある。

このように、CF₃CF₃ を使用する場合、このガス単独で実用的なRIS を行うのは大変困難である。

従来より、これらのC-F 系ポリマーの生成を抑える技術として、ガス中にO₂ またはCO₂ 等をわずかに、つまり5%程度、多くても10%程度添加する方法が良く知られている。これは、プラズマ中において、添加されたガスにより酸素ラジカルが発生し、これがカーボンをCOやCO₂ として除去するため、プラズマ中のF/C 比が大きくなり、ポリマーのデポジションを防止し得るというものである。またこれによりエッチング速度も速くなるが、SiO₂ 上のSi₃N₄ のエッチングに用いる場合には、ポリマーの生成を抑えた結果ポリマーによって阻止されていた下地のエッチング速度も高くなり、選択比がとれなくなるという問題が生じる。

この効果は0.ほど顕著ではないCO₂を加えても、結局同じことで、根本的な解決にはならない。

(発明の目的)

本発明は、上記従来技術の問題点を解決すべくなされたもので、その目的はSiO₂上のSi₃N₄（あるいはその他のシリコンナイトライド）などをエッチングする場合でもその選択比を高くとれるとともに、しかも重合膜生成などの実用上の問題のないエッチングガスを提供すること、及びこのようなエッチングガスの有効な使用方法を提供することにある。

(発明の構成及び作用)

本発明のエッチングガスは、炭素とフッ素とを構成元素として少なくとも有するガスを含有し、かつこれは、F/C 比の小さいガスに、CO₂を過剰に混合して成るものである。

ここで、F/C 比の小さいガスとは、CF₄やCHF₃の如くF/C が4:1や3:1の如くフッ素リッチになってF/C 比が大きくなっているものに対し、例えばCF₃FやCF₂F₂の如くF/C比が2:1や1:1

オン、ラジカルで充分エッチングが進行するので、Si₃N₄/SiO₂の選択比が高まり、その選択エッチングが効果的に達成されるわけである。しかも、CF₃F、単独使用の従来技術に比し、ポリマー増殖などの不都合は生じず、実用的なエッチングが可能となる。

本発明におけるCO₂の大量添加は、従来から知られているCO₂添加とは技術的に全く異なるものであり、従来技術とは全く無関係であり、勿論従来技術から想到され得るものでもない。

即ち、従来から知られているO₂やCO₂の添加は、プラズマ中のカーボンの捕獲及び被エッチング物のエッチング速度の増加が目的である。例えば、シングル-Si やポリ-Si のエッチングに用いられるCF₄+O₂系では、O₂を5%程度添加することにより、Si表面に降りつまるカーボンがマスクとなってSi表面が荒れるのが防止される。かつ、F/C 比が大きくなるためSiやポリ-Si のエッチング速度が上昇する。一方、SiO₂:Si₃N₄でCHF₃+CO₂の系を用いるのは、前述の如くポリマーの生成を防ぎ

のようにそのF/C 比が小さいものを称する。また、CO₂を過剰に混合するというのは、従来のポリマー生成抑制のために少量のCO₂を加えるのに対し、F*をCOFとして除去することにより、F*の再結合によるCF₃* (SiO₂:エッチャントとして作用する)の発生を抑制できる程度に混合することを意味する。

例えば、本発明の好ましい実施の態様においては、F/C 比の小さいガスとしてCF₃Fを用い、これにCO₂を流量比で30~70%混合して、エッチングガスを得る。（但し、流量比はこれに限らず、装置や条件によって適宜設定する）。

上記した本発明のエッチングガスは、SiO₂上のシリコンナイトライドを選択的にエッチングする場合に、有効に使用できる。

即ち、F/C 比の小さいガスにCO₂を過剰に混合して、F*をCOFとして除去することによりF*の再結合によるCF₃*の発生を抑えるようにすると、CF₃*によりエッチングされ易いSiO₂のエッチング速度は低下するが、一方Si₃N₄は、CF₃*以外のイ

オン、ラジカルで充分エッチングが進行するので、Si₃N₄/SiO₂の選択比が高まり、その選択エッチングが効果的に達成されるわけである。しかも、CF₃F、単独使用の従来技術に比し、ポリマー増殖などの不都合は生じず、実用的なエッチングが可能となる。

このように、従来のガス系におけるCO₂添加と、再結合によるSiO₂エッチャントの生成を抑制する本発明でのCO₂の過剰添加とはその技術的意味を異にする。かつそればかりでなく、従来のガス系に本発明の如くCO₂を大量に添加しても、F/C 比の小さいガス例えばCF₃Fに添加した時のような効果は期待できない。というのは、F/C 比の小さいCF₃Fガスはプラズマ中での再結合によってしかSiO₂の主なエッチャントであるCF₃*を生成しないが、CF₄やCHF₃はその解離の大部分がCF₃*となるため、CO₂がフリーのF*を捕獲して再結合によるエッチャントの生成を減少させても、大きな影響は無い。従ってこのCO₂大量添加の効果があるのは、F/C 比の小さいガス(CF₃F₂, CF₂F₂等)についてということになる。

上述の通り、本発明におけるCO₂の混合は従来

技術とは全く意味が異なる、考え方が全く異なるものであって、また、従来技術から想到され得るものでもない。

(発明の実施例)

以下、本発明の一実施例について説明する。但し、以下述べる実施例は本発明を例証するものではあるが、当然のことながらこれにより本発明は限定されない。

本実施例は、F/C 比の小さいガスとして CH_3F を用い、これに CO_2 をその流量を変えて混合して、これらをエッチングガスとした場合の SiO_2 及び Si_3N_4 のエッチングレートの変化を確認することにより、 CO_2 を大量に混合したときの効果を見たものである。

第1図を参照する。第1図は、圧力5Pa、RFパワー300W、RFパワー密度0.24W/cm²の条件下で、 CH_3F 10 SCCMに CO_2 を添加していった時の、 Si_3N_4 と SiO_2 のエッチング速度を示したグラフである。横軸に CO_2 の添加量(流量%)をとり、たて軸(左)にエッチング速度(Å/min.)、たて軸(右)に



の解離によって生成した CO^* が



等の反応で生成した F^* を



という形で捕捉するためプラズマ中で F^* が不足し



という再結合反応による SiO_2 エッチャントが生成しにくくなる。これに対し Si_3N_4 は、



$\text{Si} - \text{C} = 80\text{kcal/mole}$ よりも結合エネルギーが小さいため、 CF_2^* 以外のイオン、ラジカルで充分エッチングが進行する事から $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2$ の選択エッチングが達成されるものと考えられる。

なお CO_2 流量20%前後まで SiO_2 のエッチング速度Iが上昇するのは、このあたりでは



の O^* がプラズマ中のカーボンを除去する、従来の添加ガスとしての効果の方が CO^* による F^* 捕捉効果よりも大きいと思われる。

選択比(及び膜の均一性(X))をとって示す。

このグラフから明らかなように、 CO_2 流量20%前後までは SiO_2 のエッチング速度Iは上昇するが、30%程度を境にして SiO_2 のエッチング速度が低下し、 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2$ 選択比IIが高くなる。(図中IIが Si_3N_4 のエッチング速度である)。 CO_2 70%では、 Si_3N_4 のエッチング速度IIが600Å/min.、 SiO_2 のエッチング速度Iが85Å/min.で、 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2$ 選択比が7という、良好な結果が得られた。

このように、 CH_3F を用い、これに CO_2 を30~70%混合した本実施例にあっては、 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2$ 選択比が高くとれ、しかも、ポリマーの堆積などに伴う不都合も生じない。

これは CH_3F に CO_2 を通常よりも過剰に混合した結果、CF系ポリマーの生成を抑えつつ、かつ下地 SiO_2 膜との間に高選択比を取れるようになったためと考えられる。

即ち、 CH_3F に CO_2 をその流量比が30~70%となるように混合すると、プラズマ中での

第1図には、ウェハの均一性IV(たて軸右に%で示す)も示す。これに Si_3N_4 のエッチングの均一性を表すが、 CO_2 が70%を超えると、この均一性IVが劣るようになる。

また、 CO_2 が20%を下回る領域、つまり第1図の符号VIで示す領域は、ポリマーのデポジションが生じ、この例の条件では実用に供しにくくなっている。

なお、図中Vはレジストの1種であるOPF2 800のエッチング速度を示す。このデータから、レジストにあらかじめナーバーをつけておく事により $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{F2}$ の選択比が低い事を利用した Si_3N_4 ナーバーエッチが、下地となる SiO_2 との間に選択比をとりながら達成できることがわかる。ここでのF2のエッチング速度の上昇は、 CO_2 からの O^* の影響である。

(発明の効果)

上述の如く、本発明によれば SiO_2 上の Si_3N_4 などをエッチングする場合でも、その選択比を高くとれるとともに、しかも重合膜生成などの実用上

の端点がないという効果を得る。

4 図面の簡単な説明

第1図は本発明の実施例の効果の説明するためのグラフである。第2図は従来例の説明するためのグラフである。

I—SiO₂エッチング速度、II—Si₃N₄エッチング速度、III—Si₃N₄/SiO₂選択比。

特許出願人 ソニー株式会社
代理人 弁理士 高 月 亨

補正図面

第 2 図

